

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08250135  
PUBLICATION DATE : 27-09-96

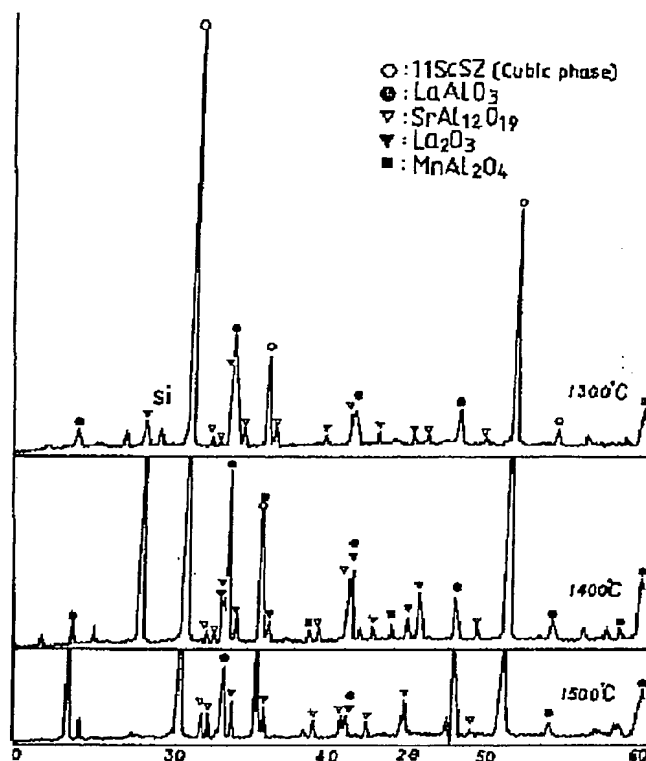
APPLICATION DATE : 14-03-95  
APPLICATION NUMBER : 07083197

APPLICANT : TOHO GAS CO LTD;

INVENTOR : NOMURA KAZUHIRO;

INT.CL. : H01M 8/02 H01M 4/86 H01M 8/12

TITLE : SOLID ELECTROLYTIC FUEL CELL,  
AND MANUFACTURE OF ITS CELL



BEST AVAILABLE COPY

ABSTRACT : PURPOSE: To improve the long time durability and reliability of a solid electrolytic fuel cell(SOFC), and reduce the manufacturing cost of a cell by a co- sintering method.

CONSTITUTION: A lanthanum strontium manganate air electrode material is provided integrally with zirconia solid electrolyte material. It is made stabilization-treatment by scandia, and is blended with alumina. Solid solution of a manganese ion in the air electrode material into a grain boundary is restrained by preferential reaction to alumina existing in the grain boundary of the solid electrolytic material.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-250135

(43)公開日 平成8年(1996)9月27日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 8/02

4/86

8/12

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 8/02

4/86

8/12

技術表示箇所

E

K

T

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平7-83197

(22)出願日

平成7年(1995)3月14日

特許法第30条第1項適用申請有り 1994年12月19日 S  
O F C研究会発行の「第3回S O F C研究発表会講演要  
旨集」に発表

(71)出願人 000221834

東邦瓦斯株式会社

愛知県名古屋市熱田区桜田町19番18号

(72)発明者 田村 守淑

愛知県東海市新宝町507-2 東邦瓦斯株  
式会社総合技術研究所内

(72)発明者 水谷 安伸

愛知県東海市新宝町507-2 東邦瓦斯株  
式会社総合技術研究所内

(72)発明者 河合 雅之

愛知県東海市新宝町507-2 東邦瓦斯株  
式会社総合技術研究所内

(74)代理人 弁理士 上野 登 (外2名)

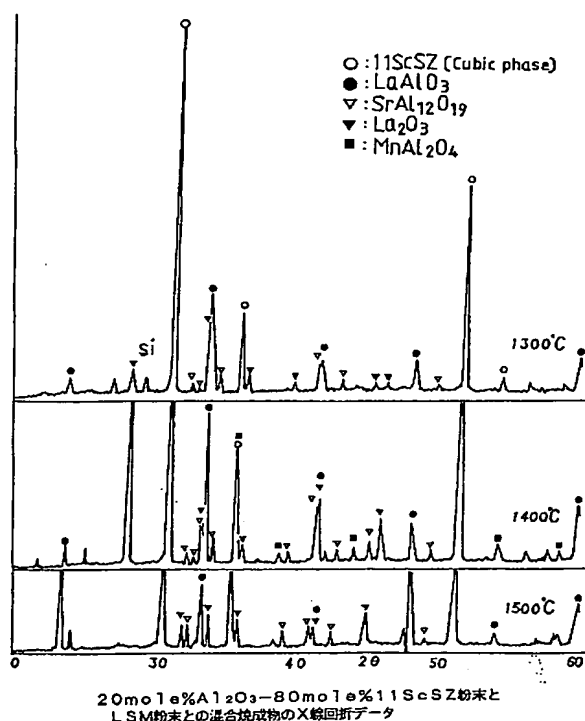
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体電解質型燃料電池及びその電池セルの製造方法

(57)【要約】

【目的】 固体電解質型燃料電池 (S O F C) の長期耐  
久性と信頼性の向上を図り、また電池セルの共焼結法に  
よる製造コストの削減を図る。

【構成】 ジルコニア系固体電解質材料に、ランタンス  
トロンチウムマンガネート系空気極材料が一体的に設け  
られ、前記ジルコニア系固体電解質材料はスカンジウム  
により安定化処理がなされ、かつアルミナが配合されてお  
り、空気極材料中のマンガニオンは固体電解質材料の  
粒界に存在するアルミナとの優先反応により粒界への固  
溶拡散が抑制されている。



20mol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-80mol%11ScSZ粉末と  
LSM粉末との混合焼成物のX線回折データ

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジルコニア系固体電解質材料に、ランタンストロンチウムマンガネート系空気極材料が一体的に設けられ、前記ジルコニア系固体電解質材料はスカンジウムにより安定化処理がなされると共にアルミナが配合され、空気極材料中のマンガニオンがその固体電解質材料中の粒界に存在するアルミナと優先的に反応し、マンガニオンの固体電解質材料への固溶拡散が抑制されることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項2】 アルミナが配合されたスカンジウム安定化ジルコニア系材料による固体電解質板の片側面にNiサーメット材料のような燃料極材料を塗布すると共に、前記固体電解質板の反対側面には、ランタンストロンチウムマンガネート系空気極材料を塗布し、該空気極材料と前記燃料極材料とを共通の焼成温度により前記固体電解質板の表面に共焼結するようにしたことを特徴とする固体電解質型燃料電池セルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、固体電解質型燃料電池（以下、「SOFC」と略称する。）に関し、さらに詳しくは、固体電解質と空気極との界面における反応生成物の抑制により電池性能を改善したSOFC及びその燃料電池セルの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、この種の燃料電池において、固体電解質型燃料電池（SOFC）が、種類の異なるリン酸型燃料電池や熔融炭酸塩型燃料電池に比べて発電効率が高く、また高温廃熱を利用してガスタービン発電等と組合せることにより、公害問題の生じない環境性の高いオンサイト用コージェネレーションシステムへの適用などが期待されている。

【0003】 ところで、このSOFCの固体電解質材料としては、従来電気特性（特に導電率特性）に優れ、かつ作動温度（約1150℃）での結晶構造の安定が図れるものとしてイットリア安定化ジルコニア材料（以下、「YSZ材料」と略称する。）が用いられてきた。

【0004】 そして、このYSZ材料による固体電解質板の片側面にNiサーメット材料による燃料極を設け、固体電解質板の反対側面にはランタンストロンチウムマンガネート（ $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$ ）材料による空気極を設けた単一電池セルを構成したものが一般的に知られている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このような電池セル構造のSOFCによれば、空気極材料である $\text{LaSrMnO}_3$ がYSZ固体電解質材料である $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ と長時間の高温雰囲気において反応し、その界面において $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が生成する。そして、この $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ は絶縁性を有するため、電極と電解質と

の界面に生成されると、電池性能に大きく影響を及ぼし、長期的に電池の信頼性が低下する原因となっていた。

【0006】 また、上述した構成の電池セルによれば、固体電解質板や燃料極の焼成温度は1400～1500℃であるのに対して、空気極の焼成温度はその空気極材料の固体電解質材料への拡散を回避するため1150℃前後としており、電気的な密着性や製造工程の簡素化のためには固体電解質板に燃料極材料と空気材料とをそれぞれスラリーコーティングにより塗布し、一度に焼成する共焼結が望ましいにもかかわらず、現在は電解質の焼成、電極の電解質への焼き付けは別工程で行われざるを得なかった。

【0007】 本発明は、このような問題点を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、長時間安定して電池性能を維持できて電池としての信頼性の高いSOFCを提供することにある。また、本発明の別の目的は、固体電解質と電極との共焼結法による電池セルの製造の実現により製造コストの低廉化をも達成せんとするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 このような目的を達成するため本発明の固体電解質型燃料電池（SOFC）は、ジルコニア系固体電解質材料に、ランタンストロンチウムマンガネート系空気極材料が一体的に設けられ、前記ジルコニア系固体電解質材料はスカンジウムにより安定化処理がなされると共にアルミナが配合され、空気極材料中のマンガニオンがその固体電解質材料中の粒界に存在するアルミナと優先的に反応し、マンガニオンの固体電解質材料への固溶拡散が抑制されてなることを要旨とするものである。

【0009】 また本発明の二つ目は、アルミナが配合されたスカンジウム安定化ジルコニア系材料による固体電解質板の片側面にNiサーメット材料のような燃料極材料を塗布すると共に、前記固体電解質板の反対側面には、ランタンストロンチウムマンガネート系空気極材料を塗布し、該空気極材料と前記燃料極材料とを共通の焼成温度により、前記固体電解質板の表面に共焼結することによりSOFCの燃料電池セルを製造することを要旨とするものである。

## 【0010】

【実施例】 初めに、実験方法について説明し、次に実験結果並びに考察について説明する。

（実験方法） 本発明の固体電解質材料であるスカンジウム安定化ジルコニアScSZ原料粉末は、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 原子レベルで均一に混合することを目的として、ゾルゲル法（蟻酸法）により調製した。はじめに、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ （99.9%、三津和化学）を加熱した濃硝酸に溶解させ、蒸留水で希釈したのち $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （99%、三津和化学）を加えた。この溶液に蟻酸とポリエチ

レングリコールを加え、攪拌しながら加熱固化して前駆体を得た。つぎに、得られた前駆体を800℃で12時間仮焼し、ScSZ原料粉末とした。

【0011】また、空気極材料であるランタンストロンチウムマンガネート ( $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ ) (以下、「LSM」と略称する。)の原料は、 $\text{La}_2(\text{NO}_3)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (特級、キシダ化学)、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (特級、キシダ化学)、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (特級、キシダ化学)、 $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (特級、キシダ化学)を用いた。

【0012】そしてこれらと $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末(99.99%、大明化学)とを所定の混合比に混ぜ合わせた後、ピーカー中にてバーナで $\text{NO}_x$ がでなくなるまで加熱し、その後成形して500℃で12時間仮焼、粉碎成形した後950℃で12時間焼成した。比較に用いた従来の固体電解質材料である8mole%YSZ原料粉末は東ソー製のTZ-8Yを用いた。

【0013】またX線解析用の試料については、本発明品の場合11mole%ScSZ原料粉末、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末、およびLSM粉末をそれぞれ所定量を計り取り、エチルアルコールで24時間ボールミルで湿式混合し乾燥した後、混合粉末を1000Kg/cm<sup>2</sup>で一軸成形した。つぎに成形体を1300~1500℃で5時間焼成して試料を得た。X線回折はPHILIPS製PW1792型を用い、CuK $\alpha$ 線で測定した。内部標準としてはSi粉末を用いた。

【0014】また比較試料としての8mole%YSZ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 配合せず)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 配合8mole%YSZ、11mole%ScSZ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 配合せず)についても同様の調整方法によりLSM粉末を配合してX線解析用の試料を作成した。ただ焼成温度については1000~1500℃の範囲で若干の条件の違いがあるので、後述の実験結果(データ)を参照願いたい。

【0015】一方、EPMA用のScSZ- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 複合材料は、ドクターブレード法によるグリーンシートを1700℃15時間焼成して試料を得た。LSM粉末をポリエチレングリコールで溶かし、ScSZ- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 板に塗布して1150~1350℃の雰囲気中で5時間焼き付けた。EPMAは島津製作所製EPMA1400を用いて測定した。

【0016】(実験結果および考察)図1に20mole% $\text{Al}_2\text{O}_3$ -80mole%11ScSZ(以下、「11ScSZ20A」と略称する。)にLSM粉末を混合し焼成した試料のX線回折結果を示した。11ScSZ20A粉末とLSM粉末との混合比率は、同量(50:50)とする。焼成温度は、1300℃、1400℃、1500℃の3条件としている。また図2には、従来の8YSZ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 配合なし)にLSM粉末を混合し焼成した試料のX線回折結果を示した。8YSZ粉末とLSM粉末との混合比率は、やはり同量(50:50)とする。

ただ焼成温度は、1000℃、1200℃、1400℃の3条件としている。

【0017】この図1と図2の比較によれば、8YSZ粉末とLSM粉末との混合焼成物では1200℃以上で反応物である $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ を生成しており、1400℃でも $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の生成が認められる。これに対して11ScSZ20A粉末とLSM粉末との混合焼成物では、1300℃以上で $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の生成物は認められない。

10 【0018】このことから、11ScSZ20A粉末とLSM粉末との混合焼成物の方が8YSZ粉末とLSM粉末との混合焼成物よりもLSM中のMnイオン( $\text{Mn}^{3+}$ )の固体電解質材料中への拡散が遅いことが想起される。そして固体電解質材料として11ScSZ20Aを用いれば、従来の8YSZを用いた場合よりも高い焼成温度(1300℃以上)で焼成しても電池特性を損なうような $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の生成が認められず、かかる高い焼成温度での焼成が可能であると言える。

20 【0019】図3は、さらに8YSZ粉末に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末を配合したものとLSM粉末との混合焼成物、すなわち、20mole% $\text{Al}_2\text{O}_3$ -80mole%8YSZ(以下、「8YSZ20A」と略称する。)にLSM粉末を混合し焼成した試料のX線回折結果を示した。8YSZ20A粉末とLSM粉末との混合比率は同量(50:50)とする。焼成温度は1300℃、1400℃、1500℃の3条件としている。

30 【0020】この図3に示した試料、すなわち、8YSZ20A粉末とLSM粉末との混合焼成物でもアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )を配合しない試料(図2参照)と同様、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の生成が認められた。したがって8YSZ固体電解質材料にアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )を配合することにより $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の生成を抑制するという効果はほとんど認められない。

40 【0021】図4は、さらに $\text{Al}_2\text{O}_3$ を配合しない11ScSZ粉末とLSM粉末との混合焼成物、すなわち、11ScSZ粉末にLSM粉末を混合し焼成した試料のX線回折結果を示している。11ScSZ粉末とLSM粉末との混合比率は、やはり同量(50:50)としている。焼成温度は、図1に示した本発明品の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 配合したものとの比較のため同一の温度、すなわち1300℃を採用している。

【0022】この図1と図4との比較から、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を配合しない11ScSZの方には $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が生成しているのに対し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を配合した11ScSZ20Aの方は生じなかった。LSMと $\text{Al}_2\text{O}_3$ の回折パターンが見られなかったことから、それらが反応したため $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が生成しなかったのだと考えられる。

50 【0023】図5は、空気極と11ScSZ- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 複合材料の界面のMn元素の存在を示したEPMAの解析結果(電顕写真)を示したものである。固体電解質材

料中の $\text{Al}_2\text{O}_3$ の配合比率は、前述の試料と同様、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  20mole%に対して11ScSZ 80mole%としている。また焼成温度は、1150℃、1250℃、1350℃の3段階を採用している。この結果、1150℃、1250℃ではほとんどMnが電解質内部には拡散していないが、1350℃では拡散していることがわかる。

【0024】また図6は、同様の試料を1350℃で焼成した場合に、界面付近を拡大してMn、Al、La元素の存在をEPMAを使って示している。Laはほとんど電解質に拡散していないのに対し、Mnは電解質内部まで拡散していた。YSZとLSMの反応と同様、ScSZの場合にも $\text{Mn}^{3+}$ が電解質に拡散し、界面に残存した $\text{La}^{3+}$ が $\text{ZrO}_2$ と反応し $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が生成するものと考えられる。

【0025】図からわかるようにMnの分布とAlの分布が一致しており、Mnが電解質に拡散してAlと反応している。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は $\text{ZrO}_2$ にほとんど固溶しないためScSZの粒界に存在するが、Mnの分布からScSZにはMnはほとんど分布せず、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の分布に一致していることはMnの拡散が粒界を通して生じるものと考えられる。

【0026】以上各種の実験結果を説明したが、これらを要約すると、固体電解質 $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$  (YSZ) 材料と $\text{LaSrMnO}_3$  (LSM) 空気極材料との反応メカニズムは、次のように考えられる。すなわち、第一にLSM空気極材料のMnイオンがYSZ固体電解質の $\text{ZrO}_2$ に固溶しLSM空気極材料成分が分解する。次に残ったLaイオンが $\text{ZrO}_2$ と反応し $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が生成する。したがって、 $\text{ZrO}_2$ にMnイオンが固溶しやすく、Laイオンと反応しやすいものほど反応生成物である $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が生じやすいものと言える。

【0027】これに対して、空気極材料 $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ とScSZ- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 固体電解質との反応は、SOFC電解質材料として従来よく用いられている8YSZ固体電解質に比べ反応性が低い。これは固体電解質材料の $\text{ZrO}_2$ に $\text{Al}_2\text{O}_3$ を添加した複合材料では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が $\text{ZrO}_2$ にほとんど固溶しないため、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は固体電解質 $\text{ZrO}_2$ の粒界にそのまま存在する。

【0028】そして、空気極材料であるLSMは $\text{ZrO}_2$ より $\text{Al}_2\text{O}_3$ と反応しやすく、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 添加複合材料では $\text{Al}_2\text{O}_3$ との反応物が生じる。したがって、空気極材料中のMnイオン( $\text{Mn}^{3+}$ )はScSZ- $\text{Al}_2\text{O}_3$ の固体電解質材料中へ拡散するが、そのMnイオンの拡散はYSZ固体電解質の場合よりも遅く、しかも拡散してもそれは電解質の粒界に沿って $\text{Al}_2\text{O}_3$ と反応しつつ拡散するものであって、MnイオンがScSZ固体電解質の粒内に固溶拡散することはない。

【0029】そしてこのことから次のようなことが言え

る。すなわち、固体電解質材料中の $\text{Al}_2\text{O}_3$ は元来絶縁体であるが、それはもっぱら粒界に存在するため空気極材料との反応物が生じて、その反応生成物は固体電解質材料の粒界に存在するだけで粒内にまで存在し得ず、電池自体の性能は変化しない。したがって、固体電解質材料としてアルミナ配合のスカンジウム安定化ジルコニア材料(ScSZ材料)を採用し、これに空気極材料としてランタニウムストロンチウムマンガネート材料( $\text{LaSrMnO}_3$ )を採用することにより、長期間高温雰囲気中にさらされた使用によっても燃料電池としての長期耐久性、信頼性の向上が期待されるものである。

【0030】また空気極材料の焼成温度も、従来はYSZ固体電解質材料への空気極材料の拡散反応による $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の生成を懸念して1150℃前後の低い温度とせざるを得なかったが、本発明のように空気極材料がScSZ固体電解質材料の粒界に存在するアルミナと反応するのみで粒内には拡散しにくいことを考慮すれば、1300℃以上の高温での焼成も可能である。したがって、固体電解質板と空気極材料並びに一般的に用いられるNiサーメットのような燃料極材料とを共焼結により一度に焼成することが実現されるものである。

#### 【0031】

【発明の効果】以上各種の実験結果からも明らかのように、本発明に係る固体電解質型燃料電池(SOFC)によれば、固体電解質材料として従来から一般的に知られているイットリア安定化ジルコニア(YSZ)電解質材料に代えてアルミナ配合のスカンジウム安定化ジルコニア(ScSZ)材料を用い、このScSZ- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 固体電解質材料にランタニウムストロンチウムマンガネート(LSM)の空気極材料が設けられているものであるから、従来のように長期間の高温雰囲気での使用によっても空気極材料はもっぱらその固体電解質材料中の粒界に存在するアルミナと反応するのみで、その反応生成物が粒内には生成されないため、燃料電池としての長期耐久性並びに信頼性は極く向上するものである。また固体電解質板と空気極材料及び燃料極材料を共焼結により一度に焼成できることは、製造工程の簡略化、製造コストの低廉化にも寄与するものであり、その産業上の有益性は極めて大きいものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の固体電解質材料であるアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )配合の11ScSZ原料粉末とLSM粉末の混合焼成物のX線回折の結果を示した図である。

【図2】従来の固体電解質材料8YSZ原料粉末とLSM粉末の混合焼成物のX線回折の結果を示した図である。

【図3】従来の固体電解質材料8YSZにアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )を配合したものとLSM粉末との混合焼成物のX線回折の結果を示した図である。

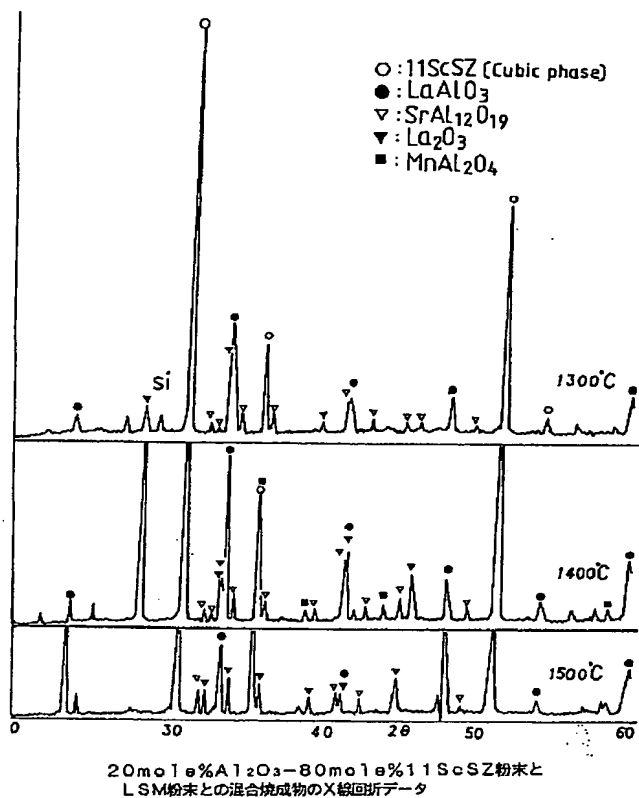
【図4】アルミナを配合しない11ScSZ原料粉末と

7

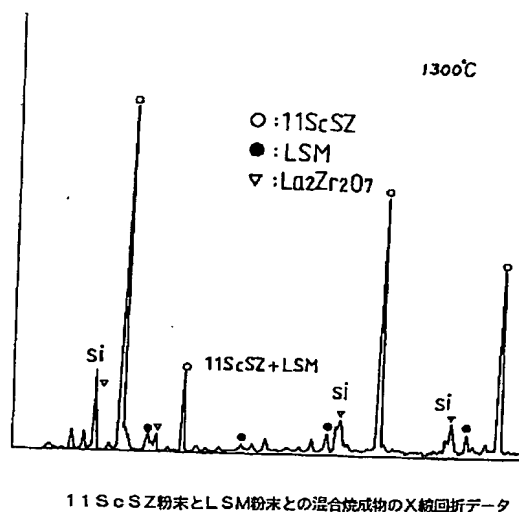
LSM粉末との混合焼成物のX線回折の結果を示した図である。

【図5】本発明の固体電解質材料 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -11ScSZとLSM空気極材料との界面におけるMnの拡散状態を説明するために示したEPMA電子顕微鏡写真である。

【図1】



【図4】

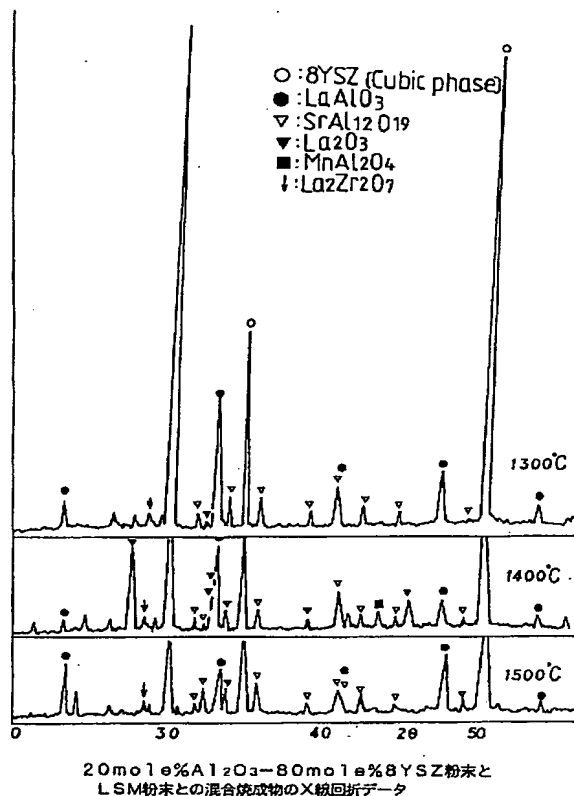


8

る。

【図6】本発明の固体電解質材料 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -11ScSZとLSM空気極材料との界面におけるAl、Mn、Laの拡散結合状態を説明するために示したEPMA電子顕微鏡写真である。

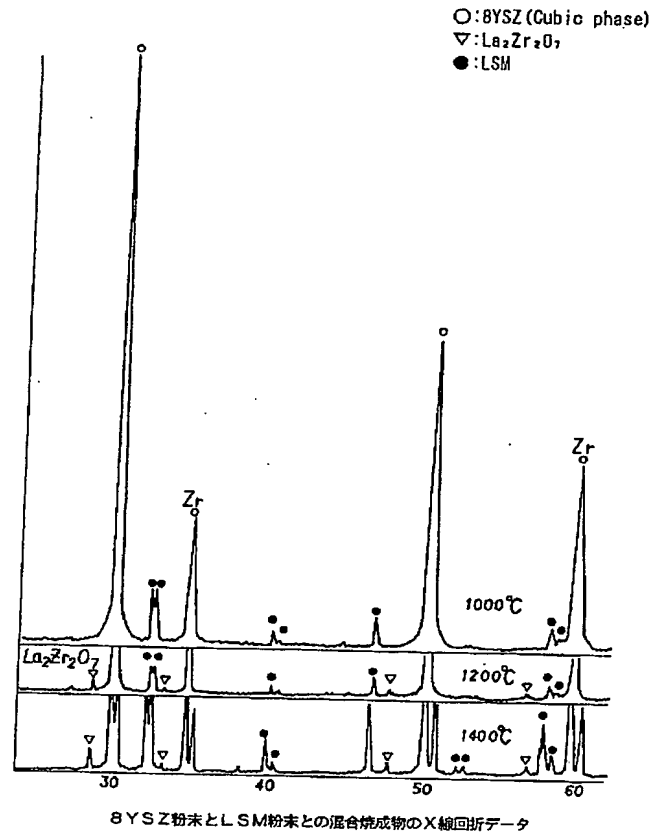
【図3】



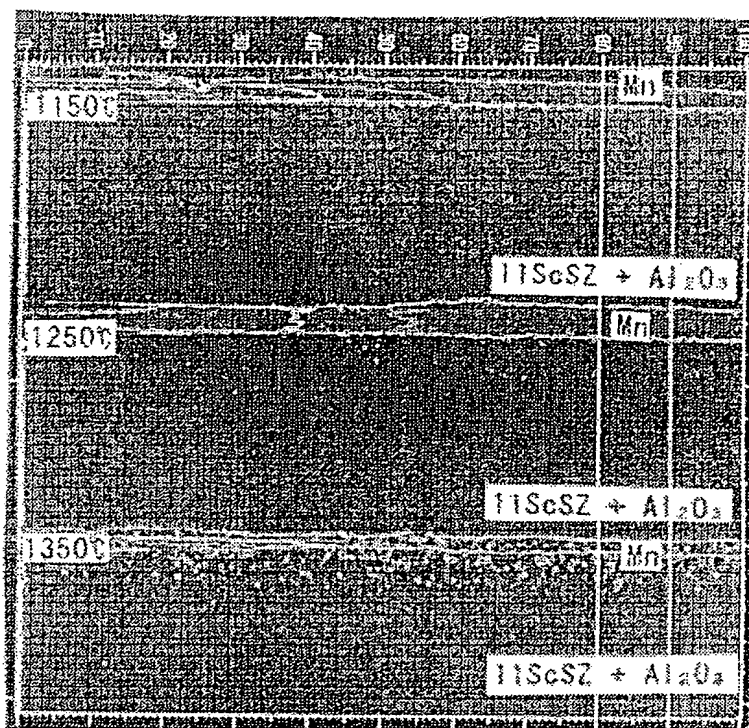
(6)

特開平8-250135

【図2】



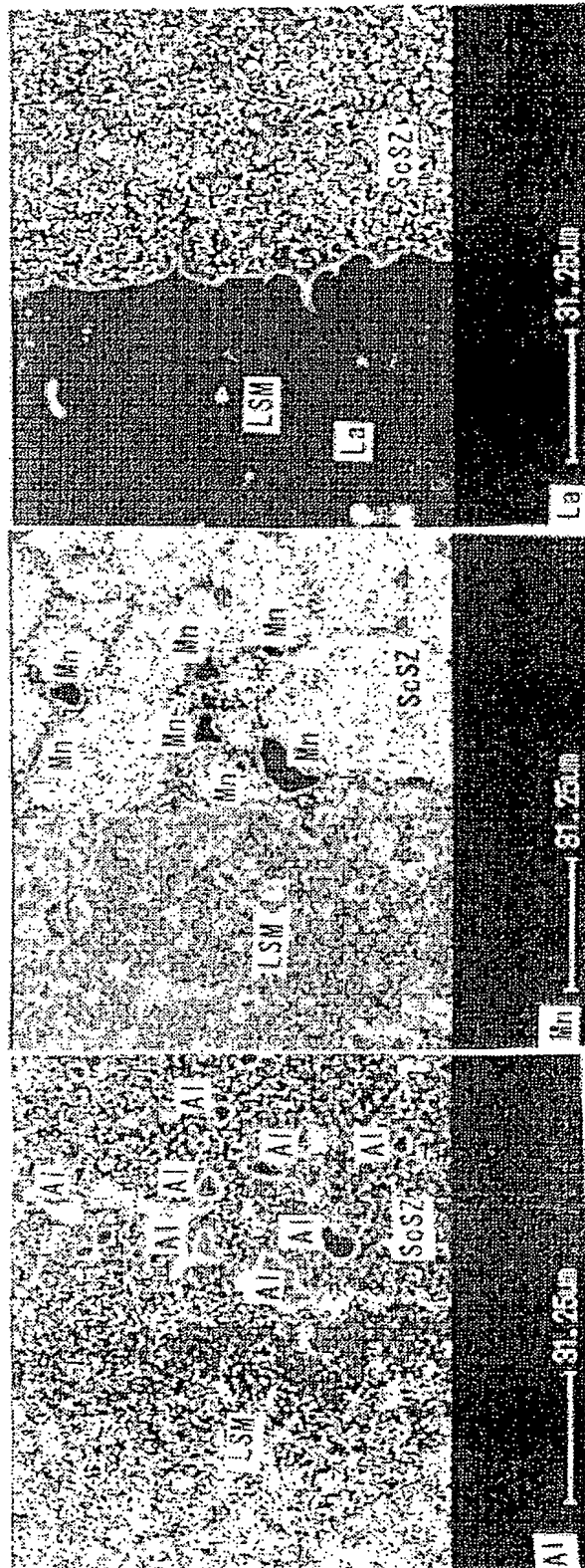
【図5】



$\text{Al}_2\text{O}_3$ -11ScSZ固体電解質とLSM空気極の界面における  
Mnの拡散状態を示した電子顕微鏡写真



【図6】



$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}11\text{ScSZ}$ 固体電解質とLSM空気極の界面における

Al, Mn, Laの拡散状態を示した電子顕微鏡写真 (1350°C)

フロントページの続き

(72)発明者 野村 和宏

愛知県東海市新宝町507-2 東邦瓦斯株  
式会社総合技術研究所内

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

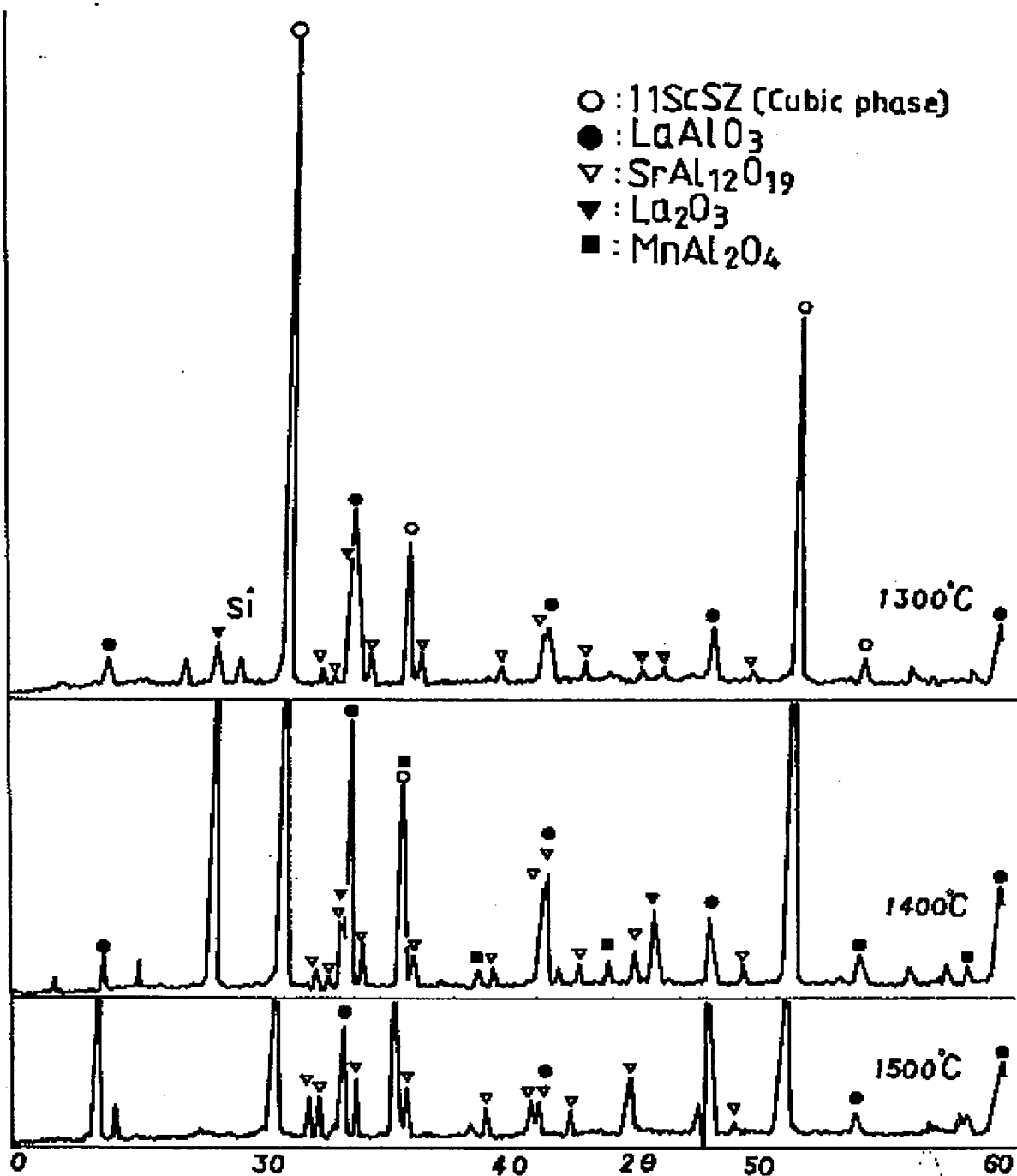
[Claim(s)]

[Claim 1] It is the solid oxide fuel cell characterized by said zirconia system solid electrolyte ingredient reacting as preferentially as the alumina with which an alumina is blended while stabilizing treatment is made by scandia, and the manganese ion in an air pole ingredient exists in the grain boundary in the solid electrolyte ingredient by preparing a lanthanum strontium comix NETO system air pole ingredient in a zirconia system solid electrolyte ingredient in one, and coming to control the dissolution diffusion to the solid electrolyte ingredient of manganese ion.

[Claim 2] The manufacture approach of the solid oxide fuel cell characterized by applying a lanthanum strontium comix NETO system air pole ingredient to the opposite side side of said solid electrolyte plate, and co-sintering this air pole ingredient and said fuel electrode ingredient on the front face of said solid electrolyte plate with a common burning temperature while applying a fuel electrode ingredient like nickel cermet ingredient to the single-sided side of the solid electrolyte plate by the scandia fully-stabilized-zirconia system ingredient with which the alumina was blended.

---

[Translation done.]



20mol% $\text{Al}_2\text{O}_3$ -80mol%11ScSZ粉末と  
LSM粉末との混合焼成物のX線回折データ

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture approach of SOFC which has improved the cell engine performance by control of the resultant in the interface of a solid electrolyte and an air pole, and its fuel cell cell in more detail about a solid oxide fuel cell (it is hereafter called "SOFC" for short.).

[0002]

[Description of the Prior Art] the high on-site of the environment nature which a pollution problem does not produce compared with the phosphoric acid fuel cell or fused carbonate fuel cell of a class with which solid oxide fuel cells (SOFC) differ in the former and this kind of fuel cell by generating efficiency being high and combining with gas turbine power generation etc. using elevated-temperature waste heat -- business -- application to a cogeneration system etc. is expected.

[0003] By the way, the yttria-stabilized-zirconia ingredient (it is hereafter called a "YSZ ingredient" for short.) has been used as what is conventionally excellent in an electrical property (especially conductivity property), and can aim at stability of the crystal structure in operating temperature (about 1150 degrees C) as a solid electrolyte ingredient of this SOFC.

[0004] And the fuel electrode by nickel cermet ingredient is prepared in the single-sided field of the solid electrolyte plate by this YSZ ingredient, and it is lanthanum strontium comics NETO (La (Sr) MnO<sub>3</sub>) in the opposite side side of a solid electrolyte plate. Generally what constituted the size D battery cel which prepared the air pole by the ingredient is known.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, it reacts in the elevated-temperature ambient atmosphere of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> and long duration where LaSrMnO<sub>3</sub> which is an air pole ingredient is a YSZ solid electrolyte ingredient according to SOFC of such the cell cellular structure, it sets to the interface, and is La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. It generates. And this La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Since it had insulation, when it was generated by the interface of an electrode and an electrolyte, the cell engine performance was affected greatly and it had become the cause that the dependability of a cell falls in the long run.

[0006] Moreover, according to the cell cel of a configuration of having mentioned above, although the burning temperature of a solid electrolyte plate or a fuel electrode is 1400-1500 degrees C, it receives. Burning temperature of an air pole is made into 1150-degree-C order in order to avoid the diffusion to the solid electrolyte ingredient of the air pole ingredient. Although the co-sintering which applies a fuel electrode ingredient and an air ingredient to a solid electrolyte plate by slurry coating, respectively for the simplification of electric adhesion or a production process, and is calcinated at once is desirable Baking of an electrolyte and baking to the electrolyte of an electrode had to be performed for current at another process.

[0007] The place which it is made in order that this invention may solve such a trouble, and is made into the purpose is to carry out long duration stability, able to maintain the cell engine performance, and offer SOFC with the high dependability as a cell. Moreover, another purpose of this invention also uses cheap-ization of a manufacturing cost as an achievement plug by implementation of manufacture of the cell cel by the co-sintering method of a solid electrolyte and an electrode.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to attain such a purpose the solid oxide fuel cell (SOFC) of this invention A lanthanum strontium comics NETO system air pole ingredient is prepared in a zirconia system solid electrolyte ingredient in one. As for said zirconia system solid electrolyte ingredient, an alumina is blended while stabilizing

treatment is made by scandia. The manganese ion in an air pole ingredient reacts preferentially with the alumina which exists in the grain boundary in the solid electrolyte ingredient, and let it be a summary to come to control the dissolution diffusion to the solid electrolyte ingredient of manganese ion.

[0009] Moreover, while the second of this inventions applies a fuel electrode ingredient like nickel cermet ingredient to the single-sided side of the solid electrolyte plate by the scandia fully-stabilized-zirconia system ingredient with which the alumina was blended A lanthanum strontium comics NETO system air pole ingredient is applied to the opposite side side of said solid electrolyte plate. This air pole ingredient and said fuel electrode ingredient with a common burning temperature Let it be a summary to manufacture the fuel cell cel of SOFC by co-sintering on the front face of said solid electrolyte plate.

[0010]

[Example] Introduction and the experiment approach are explained and consideration is explained to an experimental result list below.

(The experiment approach) The scandia fully-stabilized-zirconia ScSZ raw material powder which is the solid electrolyte ingredient of this invention was prepared with the sol gel process (formic acid method) for the purpose of mixing to homogeneity on Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atom level. It was made first to dissolve in the concentrated nitric acid which heated Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% [ 99.9 ], Mitsuwa Chemicals), and after diluting with distilled water, ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O (99%, Mitsuwa Chemicals) was added. Adding and stirring formic acid and a polyethylene glycol in this solution, heating solidification was carried out and the precursor was obtained. Next, temporary quenching of the obtained precursor was carried out at 800 degrees C for 12 hours, and it considered as ScSZ raw material powder.

[0011] Moreover, the raw material of lanthanum strontium comics NETO (La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>MnO<sub>3</sub>) (it is hereafter called "LSM" for short.) which is an air pole ingredient La<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O (a best, KISHIDA chemistry), Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (a best, KISHIDA chemistry), 2(NH<sub>4</sub>)C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O (a best, KISHIDA chemistry), and MnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O (a best, KISHIDA chemistry) were used.

[0012] and these and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after mixing powder (99.99%, Daimei Telecom Engineering chemistry) with a predetermined mixing ratio, until NO<sub>x</sub> stops coming out by the burner in a beaker -- heating -- the -- postforming was carried out, and by 500 degrees C, 12-hour temporary quenching and after carrying out grinding shaping, it calcinated at 950 degrees C for 12 hours. The 8mole%YSZ raw material powder which is the conventional solid electrolyte ingredient used for the comparison used TOSOH TZ-8Y.

[0013] Moreover, it is the mixing powder after in the case of this invention article measuring the specified quantity, respectively, carrying out wet blending of 11mole%ScSZ raw material powder, 20aluminum<sub>3</sub> powder, and the LSM powder with a ball mill with ethyl alcohol for 24 hours and drying about the sample for X-ray analyses 1000 kg/cm<sup>2</sup> One shaft was fabricated. The Plastic solid was calcinated at 1300-1500 degrees C next for 5 hours, and the sample was obtained. The X diffraction was measured by CuK alpha rays using PW1792 mold made from PHILIPS. Si powder was used as an internal standard.

[0014] Moreover, LSM powder was blended by the adjustment approach with the same said of 8mole%YSZ (it does not blend aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) as a comparison sample, aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> combination 8mole%YSZ, and 11mole%ScSZ (it does not blend aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), and the sample for X-ray analyses was created. since there is merely a difference among some conditions in 1000-1500 degrees C about burning temperature, refer to the below-mentioned experimental result (data) -- \*\*\*\*.

[0015] On the other hand, 20ScSZ-aluminum<sub>3</sub> composite material for EPMA calcinated 1700 degrees C of green sheets by the doctor blade method for 15 hours, and obtained the sample. LSM powder was melted by the polyethylene glycol, and it applied to 20ScSZ-aluminum<sub>3</sub> plate, and was able to be burned in the 1150-1350-degree C ambient atmosphere for 5 hours. EPMA was measured using Shimadzu EPMA1400.

[0016] (An experimental result and consideration) The X diffraction result of the sample which mixed and calcinated LSM powder to drawing 1 at 20mole%aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-80mole%11ScSZ (it is hereafter called "11ScSZ20A" for short.) was shown. Let the mixed ratio of 11ScSZ(s)20A powder and LSM powder be tales doses (50:50). Burning temperature is made into three conditions (1300 degrees C, 1400 degrees C, and 1500 degrees C). Moreover, the X diffraction result of the sample which mixed and calcinated LSM powder to the conventional 8YSZ(s) (with no 20aluminum<sub>3</sub> combination) was shown in drawing 2 . Let too the mixed ratio of 8YSZ powder and LSM powder be tales doses (50:50). Burning temperature is merely made into three conditions (1000 degrees C, 1200 degrees C, and 1400 degrees C).

[0017] La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> which is a reactant above 1200 degrees C by the mixed baking object of 8YSZ powder and LSM powder according to the comparison of this drawing 1 and drawing 2 It is generating and at least 1400 degrees C are La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Generation is accepted. On the other hand, with the mixed baking object of 11ScSZ(s)20A powder and

LSM powder, it is  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  above 1300 degrees C. A product is not accepted.

[0018] From this, it is recollected that the mixed baking object of 11ScSZ20A powder and LSM powder of diffusion into the solid electrolyte ingredient of Mn ion in LSM ( $\text{Mn}^{3+}$ ) is later than the mixed baking object of 8YSZ powder and LSM powder. And if 11ScSZ(s)20A is used as a solid electrolyte ingredient, even if it calcinates with a burning temperature (1300 degrees C or more) higher than the case where the conventional 8YSZ(s) are used, generation of  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  which spoils a cell property is not accepted, but it can be said that baking with an applied high burning temperature is possible.

[0019] Drawing 3 showed the X diffraction result of the sample which mixed and calcinated LSM powder to 8YSZ powder at the mixed baking object of the thing and LSM powder which blended 20aluminum3 powder, i.e., 20mole% aluminum $2\text{O}_3$ -80mole%8YSZ, (it is hereafter called "8YSZ20A" for short.) to the pan. Let the mixed ratio of 8YSZ(s) 20A powder and LSM powder be tales doses (50:50). Burning temperature is made into three conditions (1300 degrees C, 1400 degrees C, and 1500 degrees C).

[0020] It is  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  like the sample shown in this drawing 3, i.e., the sample with which the mixed baking object of 8YSZ20A powder and LSM powder does not blend an alumina (aluminum  $2\text{O}_3$ ), either, (refer to drawing 2). Generation was accepted. Therefore, it is  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  by blending an alumina (aluminum  $2\text{O}_3$ ) with 8YSZ solid electrolyte ingredient. Most effectiveness of controlling generation is not accepted.

[0021] Drawing 4 shows the X diffraction result of the sample which mixed and calcinated LSM powder to the mixed baking object of the 11ScSZ powder and the LSM powder which do not blend aluminum  $2\text{O}_3$  further, i.e., 11ScSZ powder. The mixed ratio of 11ScSZ powder and LSM powder is too made into tales doses (50:50). The same temperature, i.e., 1300 degrees C, is used for burning temperature for the comparison with what this invention article shown in drawing 1 blended aluminum $2\text{O}_3$ .

[0022] In the direction of 11ScSZ(s) which do not blend aluminum  $2\text{O}_3$  from the comparison with this drawing 1 and drawing 4, it is  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . The direction of 11ScSZ(s)20A which blended aluminum  $2\text{O}_3$  was not produced to generating. Since the diffraction pattern of LSM and aluminum  $2\text{O}_3$  was not seen and they reacted, it is  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . It is thought that it did not generate.

[0023] Drawing 5 shows the analysis result (electron microscope photograph) of EPMA which showed existence of Mn element of the interface of an air pole and 2011 ScSZ-aluminum3 composite material. The rate of a compounding ratio of aluminum  $2\text{O}_3$  in a solid electrolyte ingredient is made into 11ScSZ(s)80mole% to aluminum $2\text{O}_3$ 20mole% like the above-mentioned sample. Moreover, the three-stage (1150 degrees C, 1250 degrees C, and 1350 degrees C) is used for burning temperature. Consequently, although Mn is hardly spread inside an electrolyte at 1150 degrees C and 1250 degrees C, it turns out at 1350 degrees C that it is spread.

[0024] Moreover, when the same sample is calcinated at 1350 degrees C, drawing 6 expands near an interface and shows existence of Mn, aluminum, and La element using EPMA. Mn was diffused to the interior of an electrolyte to having not diffused most La(s) in an electrolyte.  $\text{La}^{3+}$  which  $\text{Mn}^{3+}$  was spread at the electrolyte also in ScSZ as well as the reaction of YSZ and LSM, and remained in the interface is  $\text{ZrO}_2$ . It reacts and is  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . It is thought that it generates.

[0025] As shown in drawing, distribution of Mn and distribution of aluminum are in agreement, and Mn was spread in the electrolyte and has reacted with aluminum. aluminum  $2\text{O}_3$  is  $\text{ZrO}_2$ . Although it exists in the grain boundary of ScSZ since it hardly dissolves, Mn is hardly distributed over ScSZ from distribution of Mn, but, as for being in agreement with distribution of aluminum  $2\text{O}_3$ , diffusion of Mn is considered to be generated through a grain boundary.

[0026] Although the experimental result of above various kinds was explained, if these are summarized, the reaction mechanism of solid electrolyte  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  (YSZ) ingredient and a  $\text{LaSrMnO}_3$  (LSM) air-pole ingredient will be considered as follows. That is, Mn ion of an LSM air pole ingredient is  $\text{ZrO}_2$  of a YSZ solid electrolyte in the first place. It dissolves and an LSM air pole ingredient component decomposes. Next, the remaining La ion reacts with  $\text{ZrO}_2$ , and  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  generates. Therefore,  $\text{ZrO}_2$   $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  whose thing which Mn ion tends to dissolve and is easy to react with La ion is a reaction Shigeo object It can be said to be what it is easy to produce.

[0027] On the other hand, the reaction of air pole ingredient  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  and 20ScSZ-aluminum3 solid electrolyte has low reactivity compared with 8YSZ solid electrolyte conventionally used well as a SOFC electrolyte ingredient. This is  $\text{ZrO}_2$  of a solid electrolyte ingredient. With the composite material which added aluminum  $2\text{O}_3$ , aluminum  $2\text{O}_3$  is  $\text{ZrO}_2$ . Since it hardly dissolves, aluminum  $2\text{O}_3$  exists in the grain boundary of a solid electrolyte  $\text{ZrO}_2$  as it is.

[0028] And LSM which is an air pole ingredient is aluminum  $2\text{O}_3$  from  $\text{ZrO}_2$ . It is easy to react and a reactant with aluminum  $2\text{O}_3$  arises in aluminum $2\text{O}_3$  addition composite material. Therefore, although Mn ion in an air pole

ingredient ( $Mn^{3+}$ ) is diffused into the solid electrolyte ingredient of ScSZ-aluminum  $2O_3$ , even if diffusion of the Mn ion is slower than the case of a YSZ solid electrolyte and it is moreover spread, it is not diffused it reacting with aluminum  $2O_3$  along an electrolytic grain boundary, and Mn ion does not carry out dissolution diffusion into the grain of a ScSZ solid electrolyte.

[0029] And the following can be said from this. That is, although aluminum  $2O_3$  in a solid electrolyte ingredient is an insulator originally, since it exists in a grain boundary chiefly, even if a reactant with an air pole ingredient arises, it cannot exist even in a grain only by the resultant existing in the grain boundary of a solid electrolyte ingredient, and the engine performance of the cell itself does not change. Therefore, improvement in the long-term endurance as a fuel cell and dependability is expected also by use exposed to the high temperature ambient atmosphere for a long period of time by adopting the scandia fully-stabilized-zirconia ingredient (ScSZ ingredient) of alumina combination as a solid electrolyte ingredient, and adopting a lanthanum strontium comix NETO ingredient ( $LaSrMnO_3$ ) as this as an air pole ingredient.

[0030] Moreover, the burning temperature of an air pole ingredient is also  $La_2Zr_2O_7$  by the diffusion reaction of the air pole ingredient to a YSZ solid electrolyte ingredient conventionally. Although it could not but be anxious about generation and could not but consider as the low temperature around 1150 degrees C, if it takes into consideration that it is hard to be spread in a grain only at an air pole ingredient reacting like this invention with the alumina which exists in the grain boundary of a ScSZ solid electrolyte ingredient, baking by high temperature 1300 degrees C or more is also possible. Therefore, calcinating at once a solid electrolyte plate and a fuel electrode ingredient like nickel cermet generally used in an air pole ingredient list by co-sintering is realized.

[0031]  
[Effect of the Invention] According to the solid oxide fuel cell (SOFC) concerning this invention, so that clearly also from the experimental result of above various kinds Replace with the yttria-stabilized-zirconia (YSZ) electrolyte ingredient generally known from the former as a solid electrolyte ingredient, and the scandia fully-stabilized-zirconia (ScSZ) ingredient of alumina combination is used. Since the air pole ingredient of lanthanum strontium comix NETO (LSM) is prepared in this ScSZ-aluminum $2O_3$  solid-electrolyte ingredient It is the improving thing which it is only that an air pole ingredient reacts also by use in a prolonged high temperature ambient atmosphere with the alumina which exists in the grain boundary in the solid electrolyte ingredient chiefly, and spreads dependability on the long-term endurance list as a fuel cell very much like before since the resultant is not generated in a grain. Moreover, that a solid electrolyte plate, an air pole ingredient, and a fuel electrode ingredient can be calcinated at once by co-sintering contributes also to simplification of a production process, and cheap-ization of a manufacturing cost, and the benefit on the industry is very large.

---

[Translation done.]



\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

TECHNICAL FIELD

---

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture approach of SOFC which has improved the cell engine performance by control of the resultant in the interface of a solid electrolyte and an air pole, and its fuel cell cell in more detail about a solid oxide fuel cell (it is hereafter called "SOFC" for short.).

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing having shown the result of the X diffraction of the mixed baking object of the 11ScSZ raw material powder of the alumina (aluminum 2O3) combination which is the solid electrolyte ingredient of this invention, and LSM powder.

[Drawing 2] It is drawing having shown the result of the X diffraction of the mixed baking object of the conventional solid electrolyte ingredient 8YSZ raw material powder and LSM powder.

[Drawing 3] It is drawing having shown the result of the X diffraction of the mixed baking object of the thing and LSM powder which blended the alumina (aluminum 2O3) with the conventional solid electrolyte ingredient 8YSZ.

[Drawing 4] It is drawing having shown the result of the X diffraction of the mixed baking object of the 11ScSZ raw material powder and LSM powder which do not blend an alumina.

[Drawing 5] It is the EPMA electron microscope photograph shown in order to explain the diffusion condition of Mn in the interface of solid electrolyte ingredient aluminum2O3-11ScSZ of this invention, and an LSM air pole ingredient.

[Drawing 6] It is the EPMA electron microscope photograph shown in order to explain the diffusion integrated state of aluminum, Mn, and La in the interface of solid electrolyte ingredient aluminum2O3-11ScSZ of this invention, and an LSM air pole ingredient.

---

[Translation done.]

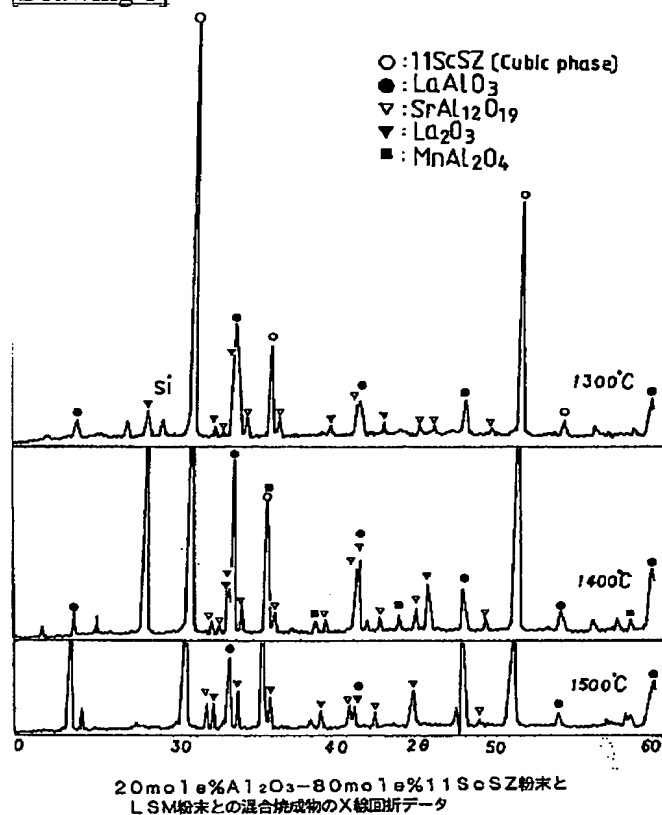
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

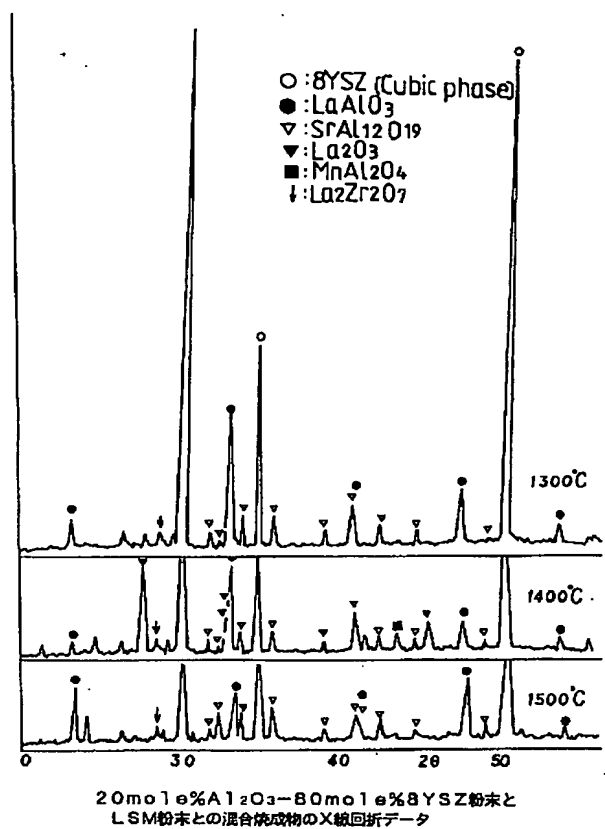
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

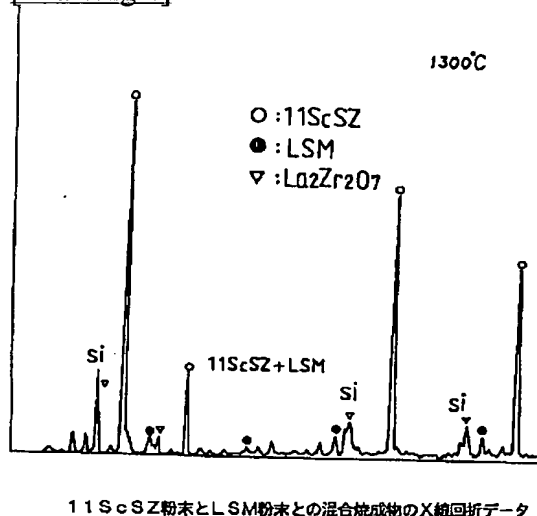
[Drawing 1]



[Drawing 3]

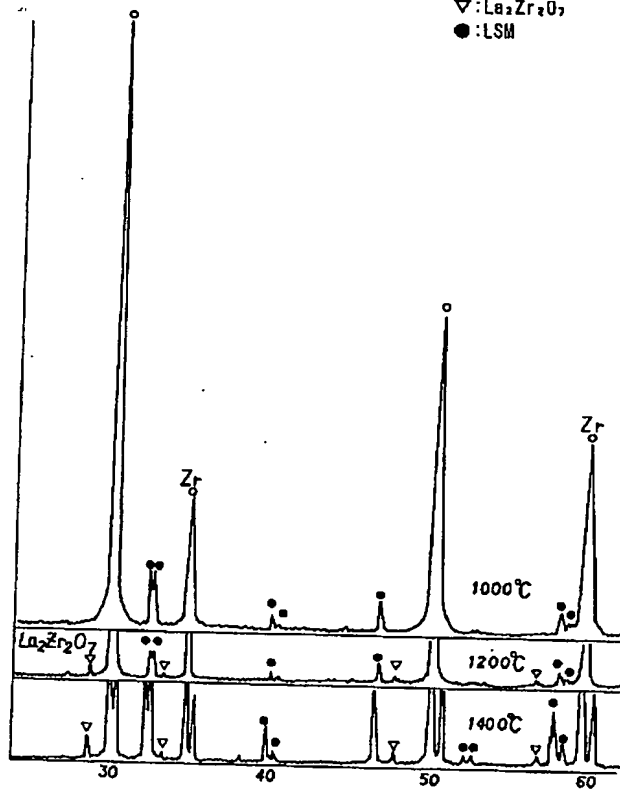


[Drawing 4]



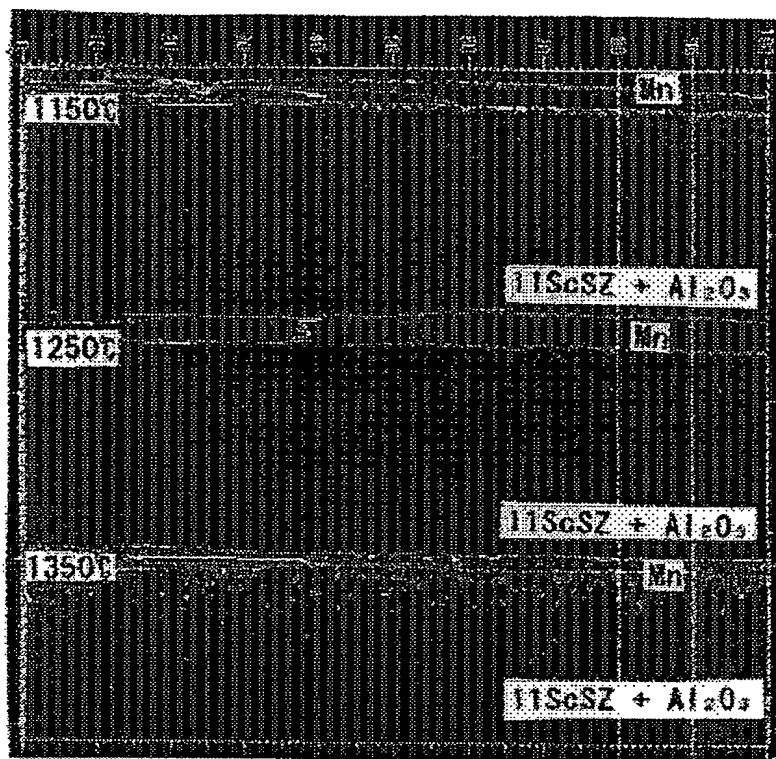
[Drawing 2]

○:8YSZ(Cubic phase)  
▽:La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>  
●:LSM



8YSZ粉末とLSM粉末との混合焼成物のX線回折データ

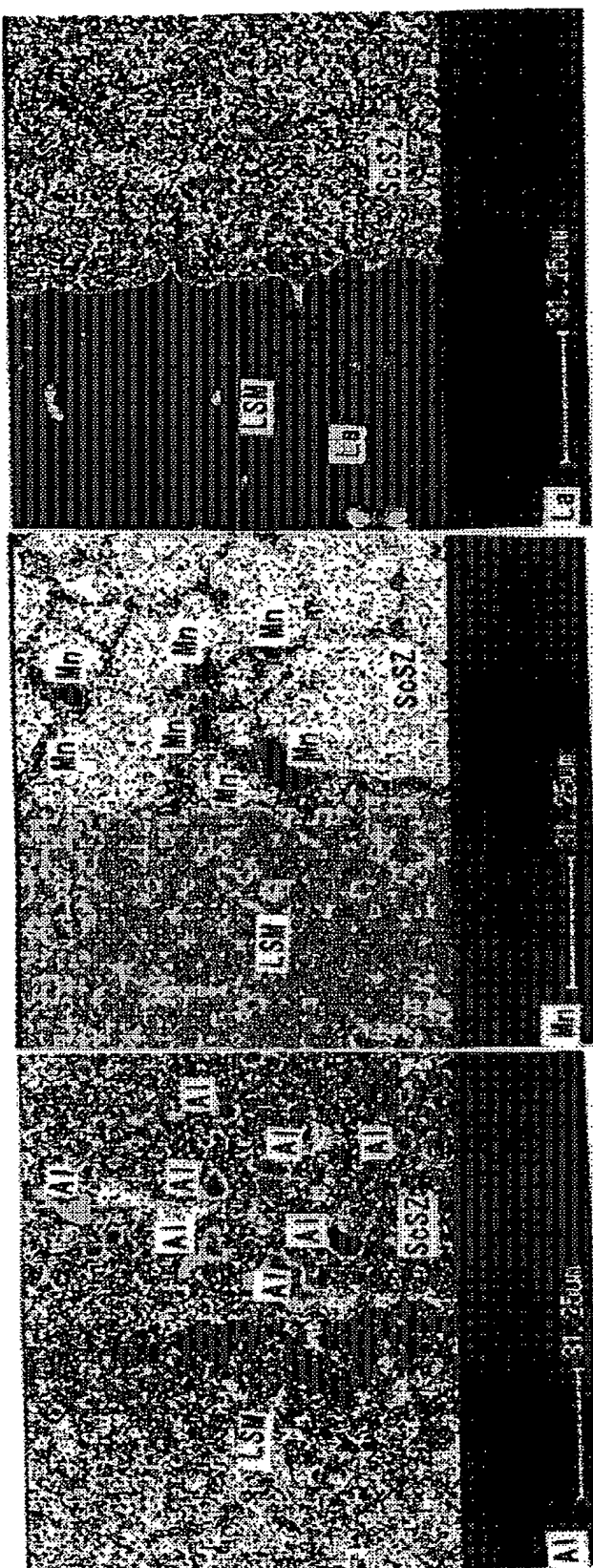
[Drawing 5]



$\text{Al}_2\text{O}_3$ -11ScSZ固体電解質とLSM空気極の界面における

Mnの拡散状態を示した電子顕微鏡写真

[Drawing 6]



Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-11ScSZ固体電解質とLSCM空気極の界面における  
Al, Mn, Laの拡散状態を示した電子顕微鏡写真 (1350℃)

[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**